

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局

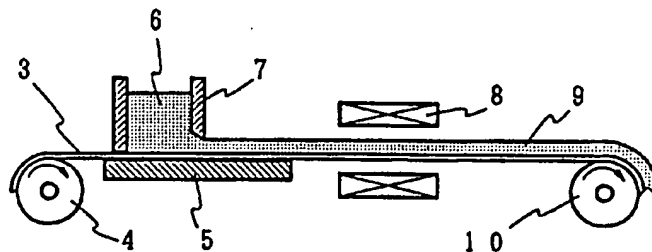


## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 H01M 4/02, 4/04, 4/58	A1	(11) 国際公開番号 WO 95/12900  (43) 国際公開日 1995年5月11日 (11.05.95)
(21) 国際出願番号 PCT/JP93/01686 (22) 国際出願日 1993年11月17日 (17. 11. 93)  (30) 優先権データ 特願平5/297405 1993年11月2日 (02. 11. 93) JP  (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三菱電線工業株式会社 (MITSUBISHI CABLE INDUSTRIES, LTD.) (JP/JP) 〒660 兵庫県尼崎市東向島西之町8番地 Hyogo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 鎌内正治 (KAMAUCHI, Masahiro) (JP/JP) 高田善典 (TAKADA, Yoshinori) (JP/JP) 〒660 兵庫県尼崎市東向島西之町8番地 三菱電線工業株式会社内 Hyogo, (JP) (74) 代理人 弁理士 高島 一 (TAKASHIMA, Hajime) 〒541 大阪府大阪市中央区平野町三丁目3番9号 湯木ビル Osaka, (JP)  (81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  添付公開書類 国際調査報告書		

(54) Title : POSITIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM CELL AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称 リチウム電池用正極材及びその製造方法



## (57) Abstract

A positive electrode material for a lithium cell which comprises an active substance containing any of lithium phosphate, lithium-cobalt phosphate, cobalt oxides and lithium-cobalt oxide more than 0.1 mol of cobalt and more than 0.2 mol of phosphorus per mol of lithium; and an organic polymer binder. The electrode material is shaped into a sheet, which has high utility and producibility without deteriorating the performance of the novel active material having the composition described above. The sheet material for the positive electrode of the lithium cell is produced by spreading solution of the organic polymer containing powder of the active substance on a long support sheet and drying it. The sheet material for the lithium cell can be obtained stably and efficiently by a continuous process.

BEST AVAILABLE COPY

(57) 要約

本発明のリチウム電池用正極材は、リチウムのリン酸塩、リチウム・コバルトのリン酸塩、コバルト酸化物及びリチウム・コバルトの酸化物よりなる群から選ばれた少なくとも1種よりなり、かつリチウムとコバルトとリンの含量がリチウム1モルに対してコバルトが0.1モルを超え、リンが0.2モルを超える組成からなる活物質の粉末を有機ポリマーよりなるバインダでシート状に保形してなることを特徴とし、前記組成の新規な活物質の高起電力性を損なうことなく実用性や製造効率に優れるシート状のリチウム電池用正極材を得ることができる。

また、本発明のリチウム電池用正極材の製造方法は、上記活物質の粉末を含有する有機ポリマーよりなるバインダ液を長尺の支持シート上に展開して乾燥させることを特徴とし、かかるリチウム電池用正極材の長尺体を連続プロセスで安定に効率よく得ることができる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	PT	ポルトガル
AT	オーストリア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RO	ルーマニア
AU	オーストラリア	ES	スペイン	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
BB	バルバドス	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
BE	ベルギー	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BF	ブルキナ・ファソ	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BG	ブルガリア	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BJ	ベナン	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BR	ブラジル	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	ML	マリ	TD	チャド
CA	カナダ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TG	トーゴ
CF	中央アフリカ共和国	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TJ	タジキスタン
CG	コンゴ	IT	イタリア	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	JP	日本	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NE	ニジェール	US	米国
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	VN	ベトナム
CZ	チェコ共和国	KR	大韓民国	NZ	ニュージーランド		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド		

## 明 細 書

## リチウム電池用正極材及びその製造方法

## 〔技術分野〕

本発明は、高起電力の円筒形二次電池の形成などに有利なシート状のリチウム電池用正極材及びその長尺体の製造方法に関する。

## 〔背景技術〕

高起電力のリチウム電池を形成できる正極として $\text{LiCoO}_2$ を活物質に用いた電極が知られる中、本発明者が属するグループは、リチウムのリン酸塩、リチウム・コバルトのリン酸塩、コバルト酸化物及びリチウム・コバルトの酸化物よりなる群から選ばれた少なくとも1種よりなり、かつリチウムとコバルトとリンの含量がリチウム1モルに対してコバルトが0.1モルを超え、リンが0.2モルを超える組成からなる活物質を見出した。

前記組成の新規な活物質は、リチウム、コバルト、酸素のほかにリンをも含む特徴を有するものであり、リンの含量で質量を軽減できて単位重量あたりのリチウムイオン取込量を多くでき、その容量を大きくすることができる。その結果、かかる活物質を正極に用いて起電力、放電電圧、放電容量、エネルギー密度等に優れて、従来の $\text{LiCoO}_2$ 使用のものよりも一層高起電力の一次又は二次のリチウム電池を得ることができる。

## 〔発明の開示〕

一般に電池は、ミクロな電気化学反応を伴うためか素材の組合せで特性が大きく相違し、そのため実用電池では各素材を微妙にバランスさせて特性を発揮させている現状である。従って主要材料を変えた場合にはその新規な材料を活かした特性を発揮する電池を形成するために新たな素材の開発が必要となる。

本発明は、前記した新規な活物質の高起電力性を損なうことなく実用性や製造効率に優れるリチウム電池用の正極材を得ることを課題とする。

本発明は、リチウムのリン酸塩、リチウム・コバルトのリン酸塩、コバルト酸化物及びリチウム・コバルトの酸化物よりなる群から選ばれた少なくとも1種よりなり、かつリチウムとコバルトとリンの含量がリチウム1モルに対してコバル

トが0.1モルを超え、リンが0.2モルを超える組成からなる活物質の粉末を有機ポリマーよりなるバインダでシート状に保形してなることを特徴とするリチウム電池用正極材、及び上記活物質の粉末を含有するバインダ液を長尺の支持シート上に展開して乾燥させることを特徴とするリチウム電池用正極材の製造方法を提供するものである。

上記構成の正極材とすることにより、前記組成の新規な活物質の高起電力性を損なうことなく実用性や製造効率に優れるシート状のリチウム電池用正極材を得ることができる。また上記の製造方法により、かかるリチウム電池用正極材の長尺体を連続プロセスで安定に効率よく得ることができる。

〔図面の簡単な説明〕

図1は正極材の実施例を示す断面図である。

図2は正極材の他の実施例を示す断面図である。

図3は正極材の製造方式を説明する模式断面図である。

図4は電池の構成例を示す断面図である。

図5は正極材の他の製造方式を説明する模式断面図である。

図6は正極材のその他の製造方式を説明する模式断面図である。

図7は他の電池の構成例を示す断面図である。

図8は正極材のその他の製造方式を説明する模式断面図である。

図9は実施例1～7および比較例で作製した正極材を用いてなる電池の放電特性を示すグラフ図である。

〔発明の詳細な説明〕

本発明のリチウム電池用の正極材の例を図1に示した。1がバインダで保形した活物質粉末含有層である。なお2は支持シートである。

前記のリチウムのリン酸塩としては、例えばリチウムとメタリン酸、ピロリン酸、オルトリン酸、三リン酸、四リン酸などのリン酸との塩があげられ、就中リチウムのオルトリン酸が好ましい。リチウム・コバルトのリン酸塩としては、例えば $\text{Li}_2\text{CoPO}_5$ 、 $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{LiCo}_{0.9}\text{P}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_2$ などがあげられ、就中 $\text{LiCoPO}_4$ が好ましい。コバルト酸化物と

しては、例えば $\text{CoO}$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CoO}_2$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ などがあげられ、就中 $\text{Co}_3\text{O}_4$ が好ましい。リチウム・コバルトの酸化物としては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{CoO}_4$ 、 $\text{Li}_{0.73}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_{0.63}\text{CoO}_2$ などがあげられ、就中 $\text{LiCoO}_2$ が好ましい。

新規活物質は、前記したリチウムのリン酸塩、リチウム・コバルトのリン酸塩、コバルト酸化物及びリチウム・コバルトの酸化物よりなる群から選ばれた少なくとも1種よりなり、かつリチウムとコバルトとリンの含量がリチウム1モルに対してコバルトが0.1モルを超え、リンが0.2モルを超える組成で用いるが、かかるモル比を満たしておれば単独又は2種以上の混合物であってもよい。

すなわち例えば、リチウム・コバルトのリン酸塩の単独でもよいし、また例えばコバルト酸化物とリチウムのリン酸塩又はリチウム・コバルトのリン酸塩とを組合せた2種の混合物、コバルト酸化物と他の2種の物質とを組合せた3種の混合物、さらに4種すべての混合物などとして用いる。このうち、3種以上の混合物を用いると高起電力のリチウム二次電池が得られるので好ましく、少なくともコバルト酸化物とリチウムのリン酸塩とリチウム・コバルトのリン酸塩の3種を含有する混合物が特に好ましい。

なお新規活物質の製造において、ニッケル、鉄、マンガン、クロム、バナジウムなどの遷移金属の各単体、又はその酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、有機酸塩等の塩、あるいは有機化合物を加えてもよい。この場合、上記コバルト含有物のコバルトの一部が前記遷移金属に置換した物質が生成する。

新規活物質の製造の際、リチウム1モルに対してコバルトが0.1モルを超える量、リンが0.2モルを超える量、好ましくはリチウム1モルに対してコバルトが0.2～0.75モル、リンが0.25～1.8モルとなるように、所定量の各原料を用いることが重要である。これにより、リチウムのリン酸塩及び／又はリチウム・コバルトのリン酸塩が生成するようになる。

前記において、リチウム1モルに対するコバルトのモル数が0.1モル以下であると充電ができなくなり、また0.75モルを超えると容量が小さくなって好ましくない。一方、リンのモル数が0.2モル以下では上記リン酸塩が十分に生

成せず、また1.8モルを超えるとリチウム量が相対的に減少して上記リン酸塩が十分に生成せず、放電電圧が低下するため好ましくない。

なお新規活物質の形成は例えば、固相法、焼結法、ゾル・ゲル法、CVD法、PVD法、容射法、熱分解法等の適宜なセラミック製造法などにより行うことができる。新規活物質の粉末は、例えば前記で製造したものをボールミル等による適宜な方式で粉砕することにより得ることができる。粉末の粒径は、使用目的に応じて適宜に決定してよいが一般には、形成電極の表面積等の点より100 $\mu$ m以下とされる。好ましく用いる粒径は50 $\mu$ m以下、就中20 $\mu$ m以下である。

本発明のリチウム電池用正極材は、新規活物質の粉末をバインダでシート状に成形することにより形成することができる。従ってバインダとしては、新規活物質の粉末を凝集してシート状の形態を保持させうる適宜なものをを用いる。正極を電解液に浸漬した形態の電池を得る場合には、その電解液中においても新規活物質の粉末の凝集状態を維持しうるバインダが用いられる。

バインダとして用いる一般的な物質は、有機ポリマーである。そのポリマーの例としては、通常使用される種々のものをあげることができる。その代表例としては、エチレン・プロピレン・ジエンターポリマー、アクリロニトリル系ポリマー、フッ素系樹脂、ポリエチレンなどの熱可塑性ポリマーがあげられる。また熱硬化型アクリル系ポリマーなどの適宜な熱硬化性ポリマーなどもあげられる。

新規活物質との関係から好ましく用いるバインダはフッ素系樹脂であり、かかる樹脂には主鎖又は側鎖に少なくとも1個の炭素-フッ素結合を有するモノマーの1種のコポリマー類、あるいは前記モノマー又はオリゴマーの群から選ばれた2種以上のコポリマー類が含まれる。

前記フッ素系樹脂の例としては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(EPE)、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体(ETFE)、ポリビニルフルオライド(PVF)、ポリ六フッ化プロピレン、

ポリビニリデンフルオライド（PVDF）、フッ化ビニリデン・六フッ化プロピレン・四フッ化エチレン共重合体などがあげられる。

本発明の正極材は、新規活物質の粉末がバインダ中に一様に分散した状態の構造を有し、また必要に応じてカーボンブラックなどの導電性付与材も配合される。かかる正極材は、乾式、湿式、あるいはその他の方法で製造することができる。乾式方法においては、必要構成材料を二本ロール、バンバリーミキサー等にて混練混合し、ついでT字ダイによる押出成形法などにて所望のシート状に形成される。

湿式方法においては、有機溶媒や水などに有機ポリマーを溶解又は分散した液に新規活物質の粉末を分散した液（以下、バインダ液という。）を、適宜な支持シート上に展開して乾燥される方法などにて所望のシート状に形成される。

上記正極材の製造においては、バインダ液はペースト状または分散液の形態で使用されるが、本発明では、シート成形の容易性の点からペースト状に調製することが好ましい。

バインダ液の展開方式は任意であるが、長尺体を連続プロセスで安定に効率よく得る点よりは、長尺の支持シートをシーブ等を介して移動させつつその上に、例えばドクターブレード方式、ロール成形方式、ディッピング方式、スプレー方式などでバインダ液を順次展開する方法などが有利である。

上記バインダ液は、前記有機ポリマーを、例えばシクロヘキサン（CyH）、ジメチルホルムアミド（DMF）、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）などの適宜な有機溶媒または水に溶解または分散させてなる溶液あるいは分散液に、新規活物質の粉末を均一に分散させることによって調製される。

なお、有機ポリマーがPTFEのように水や有機溶媒に不溶性である場合は、その微粉末を水や有機溶媒に分散させた分散液に、新規活物質の粉末を分散させてもよい。ただし、本発明においては、バインダ液に水を使用するより有機溶媒を使用することが、次に述べる理由により特に好ましい。

即ち、正極材の成形後、乾燥する必要がある。一般に水は有機溶媒と比較してその除去が困難であるために、工業的に不利であるのみならず、脱水不十分に基

づく残留水分は、電池の正極材、負極材あるいは電解質と反応して過電圧を増大させる、電池内の金属部材を腐食させる、残留水の電気分解にて電池性能を低下させる等の問題がある。このために水を使用する場合は、十分な乾燥処理、例えば真空加熱などにて残留水分量を0.1重量%以下、特に0.01重量%以下とすることが推奨される。

これに対して、有機溶媒を使用する場合には、水と比較して脱溶媒が格段に容易であるのみならず、溶媒の残留による問題がそもそも軽く、前記した残留水による悪影響の程度も格段に小さい。

なお、本発明においては、有機溶媒の残留量は1重量%以下、好ましくは0.1重量%以下とすることが好ましい。

本発明では、上記理由から前記有機ポリマーとして有機溶媒可溶性のもの、特に化学的安定性の点からフッ素系樹脂を用いることが好ましい。その中でもポリビニリデンフルオライド(PVDF)は、過電圧が小さく、また、多くの有機溶媒に溶解しペースト化が容易になされ、さらに、結着性に優れシート状正極体を作製した場合に、PVDFの含有量を少なくできるので特に好ましい。

また、上記バインダ液の調製に用いる有機溶媒としては、特に上記フッ素系樹脂の溶解が可能な、例えばN-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、 $\gamma$ -ブチロラクトン( $\gamma$ -BL)、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)、ジメチルホルムアミド(DMF)等の使用が好ましい。就中、NMPやDMSOは、バインダ液の粘度を低くでき、例えばドクターブレードでの成形性に優れるので好ましい。

本発明においては、新規活物質の粉末と有機ポリマーの使用割合は、該粉末の凝集力等に応じて適宜に決定してよいが、一般には新規活物質の粉末100重量部あたり0.1~20重量部、就中1~5重量部の有機ポリマーが用いられる。

バインダ液の固形分含有量は、展開方式に応じた流動性などにより適宜に決定してよい。一般には固形分含有量が1~70重量%のバインダ液とされる。バインダ液には、形成目的のリチウム電池用正極材に応じて例えばアセチレンブラックやケッチェンブラックの如き導電材料などの適宜な物質を配合することができ



る。

上記バインダ液の展開を受ける支持シートとしては、離型紙や、あるいはアルミニウムシート、銅シートの如き導電性シートなどの適宜な材質からなるものを用いることができる。離型紙は、その上に形成した正極材を他の支持材に移設する場合などに好ましく用いることができる。

導電性シートは、集電層を有する正極用電極としてそのまま用いるものを得る場合などに好ましく用いることができる。なお導電性シートの場合、その厚さは5～300 $\mu\text{m}$ が一般的であるがこれに限定するものではない。導電性シートとしては金属シートが一般に用いられるが、導電性のプラスチックシートなども用いることができその材質については特に限定はない。

上記支持シート上に形成される正極材の厚さは、5～500 $\mu\text{m}$ 、就中50～300 $\mu\text{m}$ が一般的であるが、本発明ではこれに限定されるものでなく使用目的に応じて適宜に決定することができる。

なお、本発明においては、図2に例示の如く、支持シート2の両面にバインダで保形した活物質粉末含有層1を設けることもできる。

本発明の正極材は、一次又は二次のリチウム電池における正極用の電極を形成するためのものであるが、その電極は目的とするリチウム電池の形態に応じて適宜なシート形態とすることができる。ちなみに長尺体を巻回して円筒形電池の形成に供することもできるし、適宜な寸法に成形して積層型の角形電池の形成に供することもできる。なおリチウム電池を形成する際の負極としては、リチウムやその合金、カーボンなどの適宜なものを用いることができる。

#### 参考例1

炭酸リチウムと塩基性炭酸コバルトとリン酸含有率85%のリン酸水溶液をLi:Co:P=2:1:1の原子比で混合し、それをアルミナ製のつぼに入れて電気炉で900℃下、24時間加熱処理して酸化物を得た。その酸化物を、粉末X線回折測定してJCPDSカードにて同定したところ（以下同じ）、リチウムのリン酸塩とリチウム・コバルトのリン酸塩とコバルト酸化物との混合物からなり、リチウム1モルあたり0.5モルのコバルトと0.5モルのリンを含有する

ものであった。そしてこれをボールミルで粉碎して粒径  $20\text{ }\mu\text{m}$  以下の活物質粉末とした。

#### 参考例 2

Li : Co : P の原子比が 1 : 0.4 : 1.6 となるように炭酸リチウムと塩基性炭酸コバルトとリン酸含有率 85% のリン酸水溶液を用いたほかは参考例 1 に準じてリチウムのリン酸塩とリチウム・コバルトのリン酸塩とコバルト酸化物との混合物を得、それより粒径  $20\text{ }\mu\text{m}$  以下の活物質粉末を得た。なお活物質は、リチウム 1 モルあたり 0.4 モルのコバルトと 1.6 モルのリンを含有するものであった。

#### 参考例 3

Li : Co : P の原子比が 1 : 1 : 0.4 となるように炭酸リチウムと塩基性炭酸コバルトとリン酸含有率 85% のリン酸水溶液を用いたほかは参考例 1 に準じてリチウムのリン酸塩とリチウム・コバルトのリン酸塩とコバルト酸化物との混合物を得、それより粒径  $20\text{ }\mu\text{m}$  以下の活物質粉末を得た。なお活物質は、リチウム 1 モルあたり 1.6 モルのコバルトと 0.4 モルのリンを含有するものであった。

#### 実施例 1

N-メチル-2-ピロリドン 98 部（重量部、以下同じ）にポリフッ化ビニリデン〔米国アルドリックケミカル社（Aldrich Chemical Co.）製 製品番号 18720-2〕2 部を溶解させた溶液に参考例 1 で得た活物質の粉末 90 部とアセチレンブラック 8 部を加えて混合しペースト状の分散液を得た。

次いで図 3 に例示の如く、幅  $50\text{ mm}$ 、厚さ  $0.02\text{ mm}$  のアルミニウムシート（集電体）3 を直径  $400\text{ mm}$  のシープ 4 を介し支持台 5 の上に  $1\text{ m/分}$  の速度で順次送り出しつつ、支持台の上方に配置した前記の分散液 6 をドクターブレード法にてアルミニウムシート上に連続的に塗布してドクターブレード 7 で厚さを制御し、 $150^\circ\text{C}$  の乾燥炉 8（長さ  $1\text{ m}$ ）に導入して乾燥させ、それを直径  $400\text{ mm}$  のシープ 10 に巻取って厚さ  $0.1\text{ mm}$  の正極材 9（新規活物質の粉末含有層）を連続的に得た。

前記においては、送り出し用のシープ 4 と巻取り用のシープ 10 はアルミニウムシートに負荷される張力を緩和するため同期させた。なお巻取り用のシープ 10 の径は新規活物質の粉末含有層にクラックが入らないように選択したものである。

一方、図 4 に例示の如く、前記で得た正極材 9 からなる正極体 (5 cm × 5 cm) を微孔性ポリプロピレンシートからなるセパレータ 11 (6 cm × 6 cm) を介し、ニッケル 13 の上に金属リチウムを設けた負極 12 (5 cm × 5 cm) と重ね合せ、それをプロピレンカーボネートと 1, 2-ジメトキシエタンの混合溶媒 (体積比: 1/1) 100 部に 1 モルの  $\text{LiClO}_4$  を溶解させた電解液 14 の中に浸漬し、ビーカーセルを形成した。なお 15 がビーカーで、16 はシリコンゴムからなる密栓、17, 18 は正極用又は負極用のリード線である。

#### 実施例 2

図 5 に例示の如く、幅 50 mm、厚さ 0.02 mm のアルミニウムシート 3 を対向ロール 20, 21 間に 1.6 m/分の速度で下方に送り出しつつ、その対向ロールの一方 21 に実施例 1 に準じて得た分散液 6 をノズル 19 を介し 0.8 mm × 50 mm のシート状に成形して 200 mm/分の速度で送り出すロール成形法にて供給し、それを対向ロールを介しアルミニウムシート上に順次塗布したのち乾燥炉 8 (150℃、長さ 1 m) に導入し乾燥させて直径 400 mm のシープ 10 に巻取り、厚さ 0.1 mm の正極材 9 を連続的に得た。またそれを用いて実施例 1 に準じビーカーセルを形成した。

#### 実施例 3

図 6 に例示の如く、幅 50 mm、厚さ 0.02 mm のアルミニウムシート 3 を直径 200 mm のシープ 22 を介し実施例 1 に準じて得た分散液 6 を貯めた槽 24 の中に 1 m/分の速度で送り出しつつ槽中の直径 200 mm のシープ 23 を介し方向転換させて槽より取り出すディッピング法にてアルミニウムシートの両面に分散液を塗布したのちダイス 25 を通過させて塗膜厚を制御し、乾燥炉 8 (150℃、長さ 1 m) に導入して乾燥させ直径 500 mm のシープ 27 に巻取り、厚さ 0.1 mm の正極材をアルミニウムシートの両面に有するもの 26 を連続的

に得た。なお各シーブは同期回転させた。

次に図 7 に例示の如く、前記で得た正極体 26 (5 cm×2.5 cm) の表裏面に微孔性ポリプロピレンシートからなるセパレータ 28 (6 cm×3 cm) を介し、ニッケル 30 上に金属リチウムを設けてなる負極 29 (5 cm×2.5 cm) を重ね合せ、それを実施例 1 に準じた電解液 14 の中に浸漬し、ビーカーセルを形成した。なお 31 がビーカーで、16 はシリコーンゴムからなる密栓、32, 33 は正極用又は負極用のリード線である。

#### 実施例 4

シクロヘキサン 400 部にエチレン・プロピレン・ジエンターポリマー〔米国アルドリックケミカル社 (Aldrich Chemical Co.) 製 製品番号 20051-4〕2 部を溶解させた溶液に実施例 1 に準じた新規活物質の粉末 90 部とアセチレンブラック 8 部を加えて混合し分散液を得た。

次に図 8 に例示の如く、幅 50 mm、厚さ 0.02 mm のアルミニウムシート 3 を直径 100 mm のシーブ 34 を介し 1 m/分の速度で下方に送り出しつつ 80～100℃に加熱した支持台 35 の上で前記の分散液 36 を噴霧ノズル 37 と窒素ガスを介したスプレー法にてアルミニウムシート上に順次吹き付けて塗布し、前記の加熱支持台を介し溶媒を速やかに蒸発させて固形物を付着させたのち圧着ロール 39, 40 を介して厚さを制御し、それを乾燥炉 (150℃、長さ 1 m) 8 に導入して乾燥させ直径 300 mm のシーブ 42 に巻取って厚さ 0.1 mm の正極材 41 を連続的に得た。またそれを用いて実施例 1 に準じビーカーセルを形成した。尚図中の 38 は、窒素ポンプである。

#### 実施例 5

ジメチルホルムアミド 98 部にフッ化ビニリデン・六フッ化プロピレン・四フッ化エチレン共重合体 (商品名ダイエル G501 ダイキン社製) 2 部を溶解させた溶液に実施例 1 に準じた新規活物質の粉末 90 部とアセチレンブラック 8 部を加えて混合しペースト状の分散液を得、それを用いて実施例 1 に準じ正極材を形成してビーカーセルを作製した。

#### 実施例 6

ジメチルホルムアミド 98 部にアクリロニトリル系ポリマー（商品名シアノレジン 信越化学工業社製）2 部を溶解させた溶液に実施例 1 に準じた新規活物質の粉末 90 部とアセチレンブラック 8 部を加えて混合しペースト状の分散液を得、それを用いて実施例 1 に準じ正極材を形成してビーカーセルを作製した。

#### 実施例 7

シクロヘキサン 98 部に実施例 4 で使用したエチレン・プロピレン・ジエンターポリマー 2 部を溶解させた溶液に実施例 1 に準じた新規活物質の粉末 90 部とアセチレンブラック 8 部を加えて混合しペースト状の分散液を得、それを用いて実施例 1 に準じ正極材を形成してビーカーセルを作製した。

#### 比較例

炭酸リチウムと塩基性炭酸コバルトを  $Li : Co = 1 : 1$  の原子比で混合し、それをアルミナ製るつぼに入れて電気炉で  $900^{\circ}C$  下、24 時間加熱処理し、リチウム・コバルト複合酸化物（活物質）を形成したのちボールミルで粉碎して粒径  $20\mu m$  以下の粉末とした。この活物質は、粉末 X 線回折法による分析で JCPDS カードの No. 16-427 に合致するものであった。

次に実施例 1 に準じた新規活物質に代えて前記の活物質粉末を用いた他は実施例 1 に準じて正極材を得、ビーカーセルを形成した。

#### 〔評価試験〕

上記の実施例、比較例で得たビーカーセルを  $0.5mA/cm^2$  の一定電流で充電したのち、 $0.5mA/cm^2$  で放電させた際の放電特性を調べた。その結果を図 9 に示した。

図 9 より実施例のものは、比較例のものより放電電圧、放電容量に優れていることがわかる。

#### 実施例 8～16

次表に示したとおり、新規活物質、バインダ、溶媒の組合せを種々代えて実施例 1 に準じ正極材を得てビーカーセルを形成した。なおいずれの場合も、溶媒 97 部あたり 3 部のバインダを用い、それに活物質の粉末 90 部とアセチレンブラック 7 部を加えた。

なおバインダがP T F Eの場合、水分散液（商品名ポリフロンT F Eディスパージョン ダイキン社製）を用い蒸留水にて必要な稀釈を行った。

また、上記P T F Eを使用して得た正極材は、減圧下に200℃で1週間乾燥して脱水し、正極材の残留水分量を約0.01重量％に調製した。一方、有機溶媒を使用して得た正極材は、減圧下に120℃で3時間乾燥して脱溶媒し、正極材の残留溶剂量を約0.1重量％に調製した。

前記した実施例8～16で得たビーカーセルについて0.5mA/cm<sup>2</sup>の定電流における過電圧を測定し、同表に示した。いずれの実施例でも、就中フッ素系樹脂バインダの場合、特に過電圧が小さく電池容量が大であることがわかる。

	新規活物質	バインダ	溶媒	過電圧 (V)
実施例8	参考例1	P V D F	N M P	0.020
実施例9	参考例2	P V D F	N M P	0.022
実施例10	参考例3	P V D F	D M F	0.025
実施例11	参考例1	P T F E	水	0.015
実施例12	参考例2	P T F E	水	0.018
実施例13	参考例3	P T F E	水	0.020
実施例14	参考例1	P F A	D M F	0.032
実施例15	参考例1	E P D M	C y H	0.08
実施例16	参考例1	A c N P	D M F	0.12

P V D F : ポリビニリデンフルオライド

N M P : N-メチル-2-ピロリドン

D M F : ジメチルホルムアミド

P T F E : ポリテトラフルオロエチレン

P F A : テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニル  
エーテル共重合体

E P D M : エチレン・プロピレン・ジエンターポリマー

C y H : シクロヘキサン

A c N P : アクリロニトリル系ポリマー（シアノレジン）

本発明の正極材によれば、新規活物質のシート状正極を得ることができて起電力ないし放電電圧、放電容量に優れて実用性に優れるリチウム電池を得ることができる。また本発明の製造方法によれば、かかる正極材の長尺体を連続プロセスで安定に効率よく得ることができる。

## 請求の範囲

1. リチウムのリン酸塩、リチウム・コバルトのリン酸塩、コバルト酸化物及びリチウム・コバルトの酸化物よりなる群から選ばれた少なくとも1種よりなり、かつリチウムとコバルトとリンの含量がリチウム1モルに対してコバルトが0.1モルを超え、リンが0.2モルを超える組成からなる活物質の粉末を有機ポリマーよりなるバインダでシート状に保形してなることを特徴とするリチウム電池用正極材。
2. 有機ポリマーがフッ素系樹脂である請求の範囲1に記載のリチウム電池用正極材。
3. 有機ポリマーが有機溶媒に可溶なフッ素系樹脂である請求の範囲1に記載のリチウム電池用正極材。
4. 有機ポリマーがテトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体、ポリビニルフルオリド、ポリ六フッ化プロピレン、ポリビニリデンフルオリドおよびフッ化ビニリデン・六フッ化プロピレン・四フッ化エチレン共重合体よりなる群から選ばれる少なくとも1種よりなる有機溶媒に可溶なフッ素系樹脂である請求の範囲1に記載のリチウム電池用正極材。
5. 有機溶媒が、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、 $\gamma$ -ブチロラクトン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルホルムアミドである請求の範囲3または4に記載のリチウム電池用正極材。
6. 請求の範囲1に記載のリチウム電池用正極材を導電性シートの上に有することを特徴とする正極用電極。
7. リチウムのリン酸塩、リチウム・コバルトのリン酸塩、コバルト酸化物及びリチウム・コバルトの酸化物よりなる群から選ばれた少なくとも1種よりなり、かつリチウムとコバルトとリンの含量がリチウム1モルに対してコバルトが0.1



モルを超え、リンが0.2モルを超える組成からなる活物質の粉末を含有する有機ポリマーよりなるバインダ液を長尺の支持シート上に展開して乾燥させることを特徴とするリチウム電池用正極材の製造方法。

8. 有機ポリマーよりなるバインダ液が、フッ素系樹脂溶液またはフッ素系樹脂の分散液である請求の範囲7に記載のリチウム電池用正極材の製造方法。

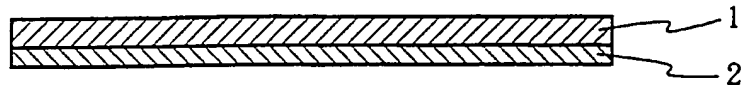
9. 有機ポリマーよりなるバインダ液が、フッ素系樹脂の有機溶媒溶液である請求の範囲7に記載のリチウム電池用正極材の製造方法。

10. 有機ポリマーよりなるバインダ液が、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体、ポリビニルフルオライド、ポリ六フッ化プロピレン、ポリビニリデンフルオライドおよびフッ化ビニリデン・六フッ化プロピレン・四フッ化エチレン共重合体よりなる群から選ばれる少なくとも1種よりなるフッ素系樹脂の有機溶媒溶液である請求の範囲7に記載のリチウム電池用正極材の製造方法。

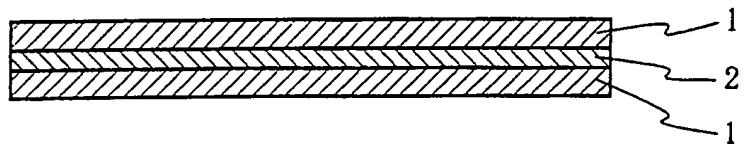
11. 有機溶媒が、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルホルムアミドである請求の範囲9または10に記載のリチウム電池用正極材の製造方法。

12. 支持シートが導電性シートである請求の範囲7に記載のリチウム電池用正極材の製造方法。

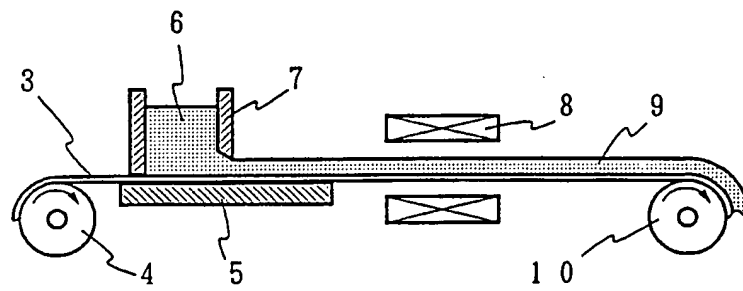
☒ 1



☒ 2



☒ 3



☒ 4

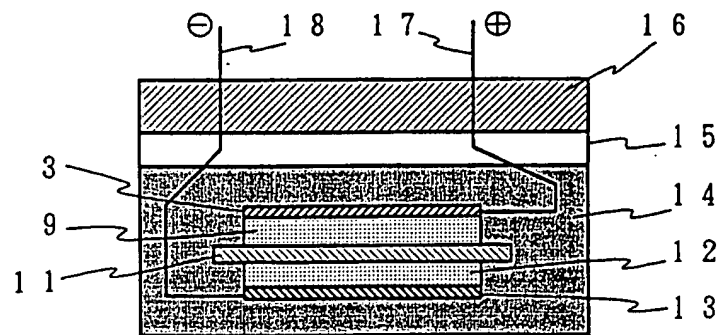


図 5

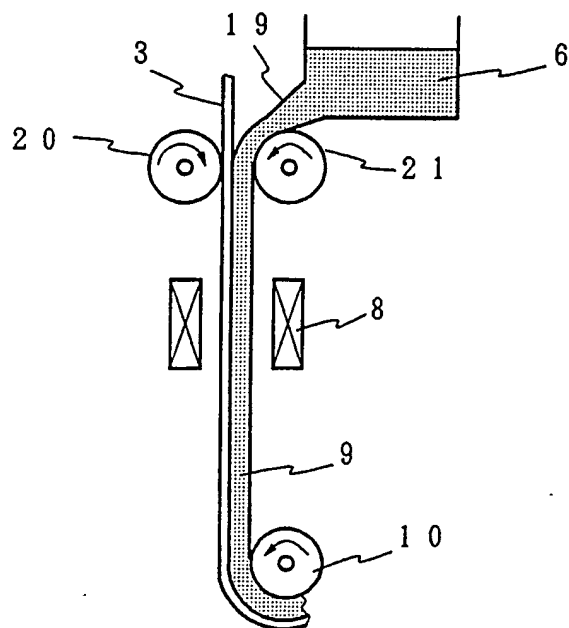


図 6

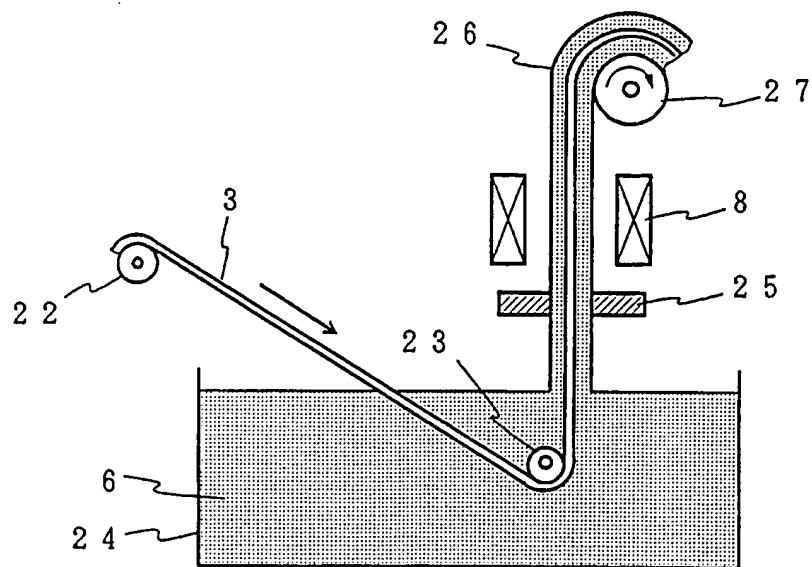


図 7

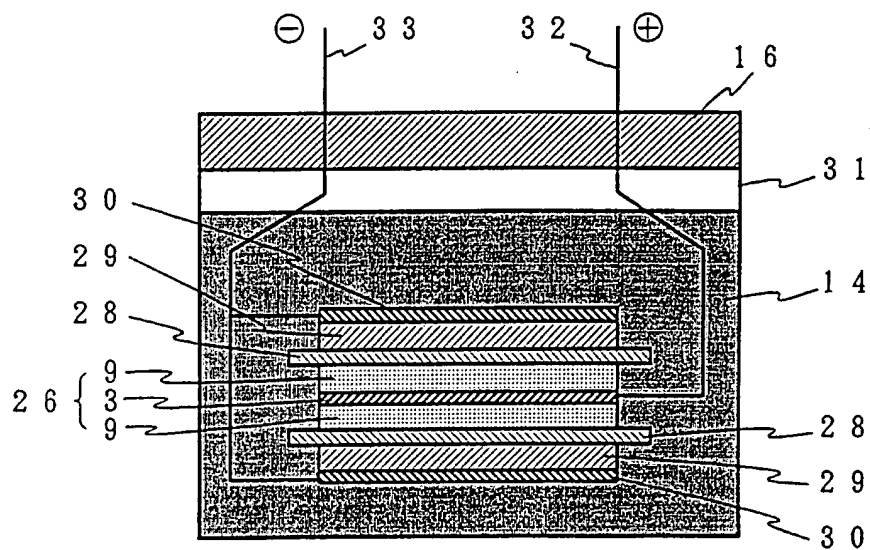


図 8

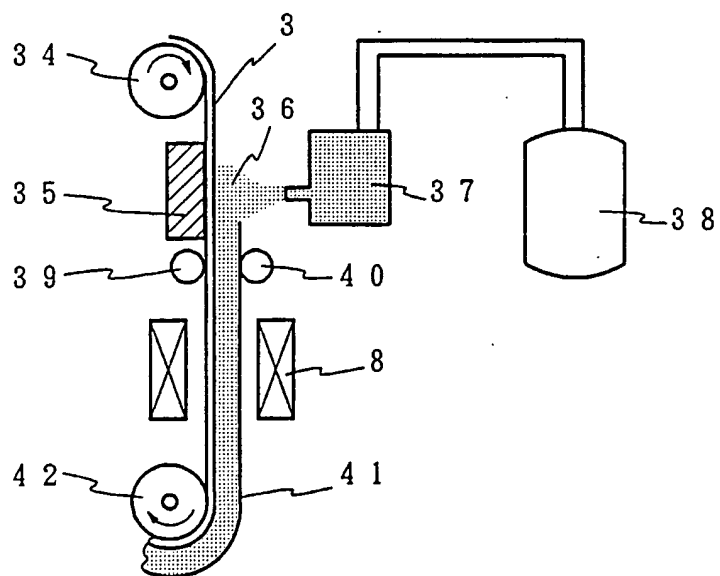
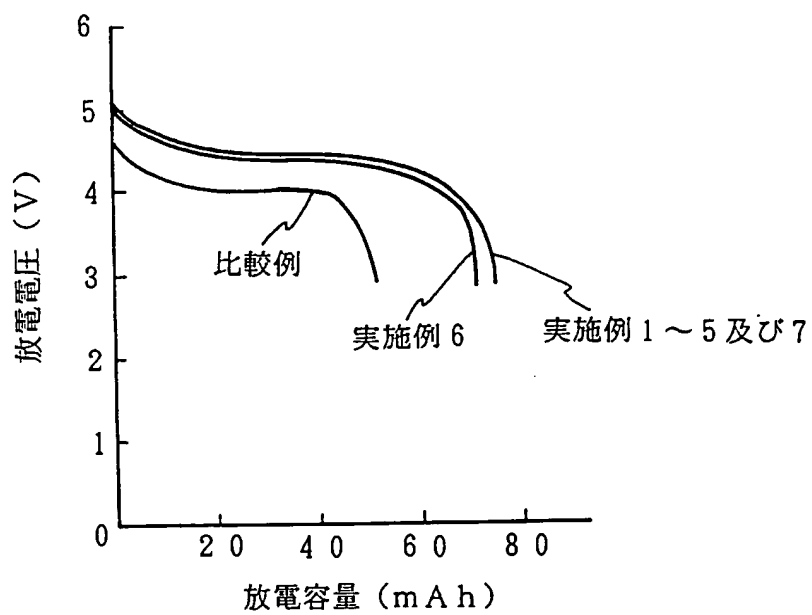


図 9



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP/93/01686

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>5</sup> H01M4/02, 4/04, 4/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>5</sup> H01M4/02, 4/04, 4/58, 10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1993

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1993

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, A, 5-47383 (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), February 26, 1993 (26. 02. 93), Lines 25 to 31, column 4, (Family: none)	1-12
Y	JP, A, 59-90364 (NEC Home Electronics Co., Ltd.), May 24, 1984 (24. 05. 84), (Family: none)	1-4, 7-10
Y	JP, A, 58-147965 (Sanyo Electric Co., Ltd.), September 2, 1983 (02. 09. 83), Lines 1 to 6, lower left column, page 2	5, 11
Y	Examples 1, 2, (Family: none)	6, 12
Y	JP, A, 57-105966 (Daini Seikosha K.K.), July 1, 1982 (01. 07. 82), Lines 7 to 11, upper right column, page 2, (Family: none)	1-4, 8-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

February 9, 1994 (09. 02. 94)

Date of mailing of the international search report

March 1, 1994 (01. 03. 94)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>5</sup> H01M4/02.4/04.4/58		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>5</sup> H01M4/02.4/04.4/58.10/40		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1993年 日本国公開実用新案公報 1971-1993年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP. A. 5-47383 (松下電器産業株式会社)。 26. 2月. 1993 (26. 02. 93)。 第4欄. 第25-31行 (ファミリーなし)	1-12
Y	JP. A. 59-90364 (日本電気ホームエレクトロニクス株式会社)。 24. 5月. 1984 (24. 05. 84) (ファミリーなし)  JP. A. 58-147965 (三洋電機株式会社)。	1-4。 7-10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列举されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理路の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日		国際調査報告の発送日
09. 02. 94		01.03.94
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 三宅正之 電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の符号
Y	2. 9月. 1983 (02. 09. 83).	5. 11
Y	第2頁左下欄第1-6行 突施例1, 2 (ファミリーなし)	6. 12
Y	JP. A. 57-105966 (株式会社 第二精工舎). 1. 7月. 1982 (01. 07. 82). 第2頁右上欄第7-11行 (ファミリーなし)	1-4. 8-10